



特許願(3)

(2,000円)

昭和48年3月13日

特許長官 三宅幸夫 殿

1. 発明の名称

ソセイツ
ポリアミド組成物

2. 発明者

ノベオカラフヒツ
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地
アヒカヒコウギヨウ

旭化成工業株式会社内

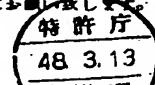
片山好彦

3. 特許出願人

530-□□

大阪市北区島浜通1丁目25番地ノ1
(003) 旭化成工業株式会社
取締役社長 宮崎輝

4. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通
(2) 原書副本 1通上記に掲げる書類送付等一切の郵送料は下記にお願い致しま
〒100 東京都千代田区有楽町1-12
旭化成工業株式会社 特許部

明細書

1. 発明の名称

ポリアミド組成物

2. 特許請求の範囲

アミド系ポリマーに、一般式 $(M)_x(A)_yO_z$ 。
 [ただし、Mは、Na, Co, Mg, K; A, Oは1または2。] で示される酸化アルミニウム金属化合物を、0.005～3重量%含有させてなることを特徴とするポリアミド組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アミド系ポリマーに、酸化アルミニウム金属化合物を添加することによって、均一な微細構造をもち、加工性および物理的・機械的性質が改良されたポリアミド組成物に関する。

従来、アミド系ポリマーは、そのすぐれた性質から、衣料包装分野、プラスチック分野等の多くの用途に使用されてきた。

アミド系ポリマーは、一般に結晶性を有することから、その結晶構造の形態が重要である。すなわち、結晶過程における熱伝達の不均一性

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-116151

⑬公開日 昭49.(1974)11.6

⑫特願昭 48-28492

⑭出願日 昭48.(1973)3.13

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑯日本分類

6970 48

2501D41

6692 48

2501A295.2

6653 45

2601E112

7133 45

2601E12

Best Available Copy

に左右され、結晶構造に均一性を欠き、また結晶欠陥を多く持つのが通常である。このことは、応力集中欠陥を内包することになるので、物理的・機械的性質の低下をきたし、アミド系ポリマーの有用な性能である耐摩耗性、耐熱性、高強力、耐衝撃性等を低下させる大きな要因となつてゐる。

本発明者らは、鋭意検討した結果、アミド系ポリマーの性質を阻害することなく、均質で、微細結晶構造を附与し、結晶欠陥を極端になくすることで、機械的性質および物理的性質を顕著に向上させると共に、成形加工性能を向上させ、また得られる成形品実用特性の寸法安定性、形態保持性を改良させうるポリアミド組成物を見い出した。

本発明の特徴は、アミド系ポリマーに少量の酸化アルミニウム金属化合物を構成成分として添加することによって、本来の性質を阻害することなく、均質で微細結晶構造をもち、結晶欠陥を極端に少なくし、強度、表面硬度、耐摩耗性、耐熱性および耐衝撃性等の物理的、化学的性質を向上させることにある。

今一つの特徴は、実用成形加工性において、成形サイクルの短縮、成形品離形性の向上、および成形品形態のビズミの減少、寸法安定性および形態保持性を向上させることにある。

本発明に用いるアミド系ポリマーは、ジアミンとジカルボン酸との重縮合またはアミノ酸、もしくはラクタムの自己縮合により得られる熱可塑性ポリマーで、特にこれらは、次のものを包含する。

ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン6-6)
ポリカプロラクタム (ナイロン6)
ポリウンデカノラクタム (ナイロン11)
ポリドデカノラクタム (ナイロン12)
ポリヘキサメチレンセバカミド (ナイロン6-10)
ポリヘキサメチレンドデカミド (ナイロン6-12)
ポリヘキサメチレンイソブタラミド (ナイロン6-1P)
ポリヘキサメチレンテレフタラミド (ナイロン6-T)
ポリメタキシリレンアジパミド (ナイロンMXD-6)
およびこれらの共重合体。

本発明に用いる酸化アルミニウム金属化合物は一般式 $(M)_x (AlO_y)_z$ (ただし、Mは、Na, Co,

の表面に付着させるだけでもよい。経済的、実用上の有用性で自由に選択できる。

また、通常の熱安定剤、耐候性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、潤滑剤、可塑剤、表面処理剤、粘度安定剤、消泡剤などが加えられても差しつかえない。

本発明を具体的に説明するために以下の実施例を掲げるが、本発明を制約するものではない。

実施例1

ヘキサメチレンアジパミド50%水溶液55ℓを1.00ℓ容積のコイル加熱管付加圧容器に投入し、酸化アルミニウムナトリウムを所定量添加して密閉したのち、290℃の熱媒をコイルに供給して加熱煮沸する。加熱2時間後、内圧を徐々に放圧して縮合水および溶媒水を除去しながら、さらに加熱を2時間続ける。その後加熱を停止し、放冷しながら、窒素で加圧して排出ノズルを開き重合物融液を排出冷却して、チップ状に切断する。

参考のために、酸化アルミニウムナトリウムを添加しない以外は、同様な操作でポリヘキサメチ

Mg、K; L、Rは1または2。)で示されるものであり、以下の化合物が具体例として挙げられる。

酸化アルミニウムナトリウム($NaAlO_2$)、

酸化アルミニウムコバルト($CoAl_2O_4$)、

酸化アルミニウムカリウム($K_2Al_4O_7$)、

酸化アルミニウムマグネシウム($MgAl_2O_4$)

およびこれらの水和物。

酸化アルミニウム金属化合物の添加量は、アミド系ポリマーに対して0.005～3.0重量%であり、好ましくは0.01～1.0重量%である。0.005重量%未満では、本発明の目的を達成出来ない。また、3.0重量%を越える量では、効果は顕著に発揮されず、有用でない。さらに、伸度低下をきたし、ポリアミドの強靭性を損う恐れがある。

酸化アルミニウム金属化合物をアミド系ポリマーに添加する方法は、通常、実用的な方法を自由に選択出来る。すなわち、ジアミンとジカルボン酸の反応時、またはラクタム合成時に加えてもよく、重縮合時に加えてもよい。さらには、重縮合後のペレット造粒時に混合してもよく、ペレット

レンアジパミドのチップを得た。

さらに、公知の核剤効果があると考えられる代表的な化合物を選んで同上の操作で添加してポリヘキサメチレンアジパミド組成物のチップを得た。

各々得られたチップは、通常の方法で偏光顕微鏡観察を行なつた。また、通常の方法で結晶運動をDSC(Differential Scanning Calorimeter)で測定した。さらに機械的性質は、一般に用いられる、5オシス、インラインスクリュー型射出成形機で、テストピースを作製し、ASTM D-638にしたがつて測定した。

結果は表1の通りである。

Best Available Copy

表 1

	ポリヘキサメチレンアジパミドへの添加量	(注1) 球晶径 (μ)	(注2) Δt (°C)	(注3) 降伏強度 (kg/d)
実施例 1	(重量%) NaAlO ₂ 0.01	5 ~ 7	10	870
	" 0.1	1 ~ 3	7	950
	" 0.3	0.5 ~ 1.0	4	1050
	" 1.0	~ 0.5	4	1040
参考例	なし	60 ~ 70	20 ~ 25	800
	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O 0.1	10 ~ 15	15	810
	Na ₂ FeO ₄ 0.1	15 ~ 20	17	800

注1) チップを融解後、60°Cで一定条件下で冷却固化させて、偏光顕微鏡にて観察して球晶直径を測定する。

注2) チップを300°Cで15分間融解(窒素中)保持後、16°C/1分の冷却速度で冷却して、

以上のように、本組成物は、均質結晶化することで、冷却、融解時間が短縮出来、成形サイクルが極端に短く出来、成形加工性が向上している。また得られた成形品も、ひずみがなく、寸法安定性が良好であった。

実施例 2

酸化アルミニウムナトリウムのかわりに、MgAl₂O₄およびK₂Al₂O₄ · 3H₂Oを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリヘキサメチレンアジパミド組成物チップを得た。

実施例1と同様にして表3の結果を得た。

表 3

	ポリヘキサメチレンアジパミドへの添加量	球晶径 (μ)	Δt (°C)	降伏強度 (kg/d)
実施例 2	(重量%) MgAl ₂ O ₄ 0.1	1 ~ 4	8	910
	" 0.3	0.5 ~ 1.0	5	1040
	" 1.0	~ 0.5	4	1050
	K ₂ Al ₂ O ₄ · 3H ₂ O 0.3	0.6 ~ 1.0	4	1010

固化開始温度と固化終了温度の差を示す。

DSC(バーキンエルマー社製)で測定。

注3) 引張試験機(東洋測機製、テンションUTM-1/2000A)を使用し、ASTM D-638に準じ、タイプIダンベルを用いて測定した。

以上の結果より、本発明組成物は、微細均質結晶をもち、シャープな結晶化挙動を示し、それのために、機械的性質は顕著に向上了している。

また、実施例の組成物を用いて前述の射出成形機で120×90×2%のポツクス成形品を成形した結果、表2の通りであった。

表 2

ポリヘキサメチレンアジパミドへの添加量	重量% NaAlO ₂ 0.1	重量% NaAlO ₂ 1.0	なし
(注1) 成形サイクル時間比	1/2	1/4	1

注1) 無添加ポリヘキサメチレンアジパミドの成形サイクル所要時間を1とする。

また、これらの組成物を実施例1と同様に射出成形を行なつた所、成形サイクルは、無添加重合物より、極端に短縮されていることを確認した。得られた成形物は、無添加重合物にくらべそりもなく、寸法安定性に優れている。

実施例 3

NaAlO₂のかわりにK₂Al₂O₄ · 3H₂Oを、またヘキサメチレンアジパミドのかわりにカブロラクタムを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリカブロラクタム組成物を得た。

同時に参考のために、カブロラクタムのみを用いて、実施例1と同様操作でポリカブロラクタムを重合して比較対象とした。

結果を表4に記す。

Best Available Copy

表 4

ポリカプロラクタムへの添加量		球晶径(μ)	△t(℃)	降伏強度(kg/d)
実施例3	K ₃ Al ₄ O ₄ ·3H ₂ O 0.1	7	10~13	850
	" 0.3	5	8	900
	" 1.0	1~2	4	920
参考例	なし	80~100	25~30	650

サメチレンイソフタラミド、ヘキサメチレンテフタラミド、メタキシレンアジパミドおよびヘキサメチレンセバカミドに少量カプロラクタムの混合物を用いた以外は実施例1と同様にして、NaAlO₄ 0.3 重量% 含有ポリアミド組成物を得た。これらについても実施例1と同様の結果が得られ、強度が向上し、成形サイクルが短縮され、成形物のそりのない、寸法安定性の良好なものであった。

また、これらの組成物を実施例1と同様に射出成形した結果、無添加ポリカプロラクタムより、成形サイクルは顕著に短縮され、また得られた成形品は、無添加ポリマーに比してそりが極端に少なかつた。

実施例4

ヘキサメチレンアジパミドのかわりに、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタム、ヘキサメチレンセバカミド、ヘキサメチレンドデカミド、ヘキ

特許出願人 旭化成工業株式会社

Best Available Copy

5 前記以外の発明者

ノベオカリアセミ
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 松木 雅夫
アセターカセイコウヨウ
旭化成工業株式会社内

同 上

ゴトウススム
後藤 進